Aus der Universitäts-Kinderklinik Marburg a. d. Lahn.
Direktor: Professor Freudenberg.

Die Wasserbindung der Labgerinnsel

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde
in der Gesamten Medizin

der

Hohen Medizinischen Fakultät
der Universität Marburg

vorgelegt von

Karl Sonntag
Medizinalpraktikant aus Barmen.

MARBURG 1933

Buchdruckerei von Joh. Hamel, Marburg-Lahn

Angenommen von der Medizinischen Fakultät Marburg
am 28. Sept. 1932.
Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.
Referent: Prof. Dr. Freudenberg.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Die Fragestellung.

Während der Vorgang der Labung selbst eine ganze Literatur hervorgebracht hat, sind Untersuchungen über das Schicksal der Labgerinnsel bei der Verdauung sehr spärlich. Die ältere Pädiatrie hatte auf Grund gänzlich unzureichender Versuchsmethoden angenommen, daß durch die Labung der Kuhmilch das ausgefällte Kasein der Einwirkung der Verdauungssäfte mehr oder minder entzogen würde und einen Nährboden bakterieller, darmreizender Prozesse bilden könnte (*Biedert* (1)*.* Die Methodik des Stoffwechselversuchs hat diesen Angaben insofern den Boden entzogen, als sich zeigte, daß die Ausnutzung des Nahrungseiweißes beim Säugling im allgemeinen keine schlechte ist *(Czerny-Keller* (2), denn die Kotstickstoffwerte liegen so tief, daß sich 90—95% „Resorption" auch für Kuhmilcheiweiß ergibt. Nur in einem Sonderfalle tritt ein erheblicher Verlust an Kasein selbst im Stuhl ein, während der Kotstickstoff sonst aus Sekreteiweiß und Bakteriensubstanz besteht. Amerikanische Autoren *Talbot* (3) *Southworth* und *Schloß* (4) sowie *Wernstedt* (5), *Ibrahim* (6), *Benjamin* (7) fanden als diesen Sonderfall die Verabreichung roher Kuhmilch. Hierbei treten ganz derbe Koagula, die aus Kasein bestehen, im Stuhl auf. Da bekannt ist, daß die Labgerinnung roher Milch zu besonders festen, zähen Gerinnseln führt, schlossen sie, daß solche Gerinnsel den Verdauungssäften besonderen Widerstand leisten. Inwiefern die Beschaffenheit der Labgerinnsel solche Unterschiede der Verdaulichkeit bewirken kann, wurde bisher noch nicht geprüft.

Es ist durchaus denkbar, daß Differenzen im Wassergehalt hierbei eine Rolle spielen. Der frisch gefällte Käsestoff ist sehr wasserreich. Es wird angegeben: 76,5% Wasser, 17,15% Eiweiß, 1,15% Fett, 3,95% Milchzucker, 1,25% Asche *(König* (8) II, S. 815). Die strukturelle Anordnung der Kaseingerinnsel ähnelt denjenigen der Fibringerinnsel. Wie bei diesen entstehen Netzwerke von Fäden und Bälkchen, welche Flüssigkeit einschließen. Ganz ähnlich wie das Fibringerinnsel macht auch das Labgerinnsel einen Retraktionsvorgang durch, bei welchem es ein Plasma, die Molke, spontan abpreßt.

Es handelte sich darum zu studieren, unter welchen Bedingungen die Flüssigkeitsabgabe aus dem Kaseingerinnsel erfolgt, um hierdurch eine Unterlage für das Verhalten bei den Verdauungsvorgängen zu gewinnen.

Methodik.

Es wurde die in der Untersuchung von Quellungsvorgängen übliche Wägemethode in der Weise gebraucht, daß aus den Labgerinnseln etwa 1 Gramm wiegende Stücke herausgeschnitten und in vorgewogenen Porzellanschälchen genau auf der chemischen Wage abgewogen wurden, nachdem sie durch Fließpapier äußerlich abgetrocknet waren. Rasches Wiegen ist nötig, weil bei langsamem Vorgehen unter dem Liegen auf der Wägeschale Verdunstung eintritt, und das Gewicht sinkt. Aus diesem Grunde ist es auch fehlerhaft und sinnlos, genauer als auf Milligramme zu wiegen. Nach der ersten Wägung werden die Kaseingerinnsel in die Lösungen versenkt, in denen die Wasserabgabe oder Wasseraufnahme stattfinden soll. Nach jeweils einer halben, einer, zwei, drei, und vier Stunden wurden die Stückchen herausgenommen, wieder mit Fließpapier äußerlich leicht betupft und erneut gewogen. Die hierbei gefundenen Gewichte werden als Punkte in ein Koordinatensystem auf Millimeterpapier eingetragen und mit Kurvenstrichen verbunden.

Durchweg werden die einwirkenden Lösungen auf verschiedene H-Ionenkonzentrationen eingestellt. Hierbei treten gewisse Schwierigkeiten auf. Das Käsegerinnsel hat als Protein und Ampholyt die Fähigkeit, als Puffer zu fungieren und Lösungen, welche saurer sind als sein isoelektrischer Punkt weniger sauer, solche die alkalischer als dieser sind, saurer zu machen. Es kommt noch ein weiterer Gesichtspunkt in Betracht. Das Käsegerinnsel schließt 1,25% Salze, ganz überwiegend Kalkphosphate, ein, die an das Protein bei der Flockung adsorbiert werden. Diese Kalkphosphate sind auf dem Kaseinnetzwerk niedergeschlagen und gehen bei neutraler und saurer Reaktion teilweise wieder in Lösung, ein Vorgang, der dem Prinzip der „Phasenpufferung“ (*Klinke* (9) entspricht. Diese entsteht dadurch, daß saure oder basische Gruppen durch Uebergang von einer festen in eine flüssige Phase oder von einer flüssigen in eine feste neu in der Lösung auftreten

oder aus ihr verschwinden, während bei der gewöhnlichen Pufferung undissoziierte Komplexe gebildet oder zerlegt werden.

Unter diesen Bedingungen war es sinnlos, die Quellungsmethoden in Pufferlösungen üblicher Art vorzunehmen, weil zu erwarten stand, daß der pH derselben grobe Aenderungen erleiden mußte. Eine starke Erhöhung der molaren Konzentration der Pufferlösungen verbot sich deshalb, weil die dann entstehenden Salzkonzentrationen ihrerseits die Quellungsvorgänge durch Diffusionsbewegungen gestört haben würden.

Ich ging deshalb so vor, daß ich die etwa 1 Gramm schweren Stücke in 20 ccm Lösung einlegte, die durch Mischung von $n/_1$ bis $n/_{10}$ Essigsäure in abgestuften Beträgen (3 ccm bis $^1/_2$ ccm) mit der auf das Volumen 20 ergänzenden Wassermenge gewonnen waren. Der pH der Lösung wurde jeweils am Ende des Versuches gemessen. Ich benutzte hierzu die Farbindikatoren von *Michaelis* und den Farbscheibenkomparator von *Hellige*.

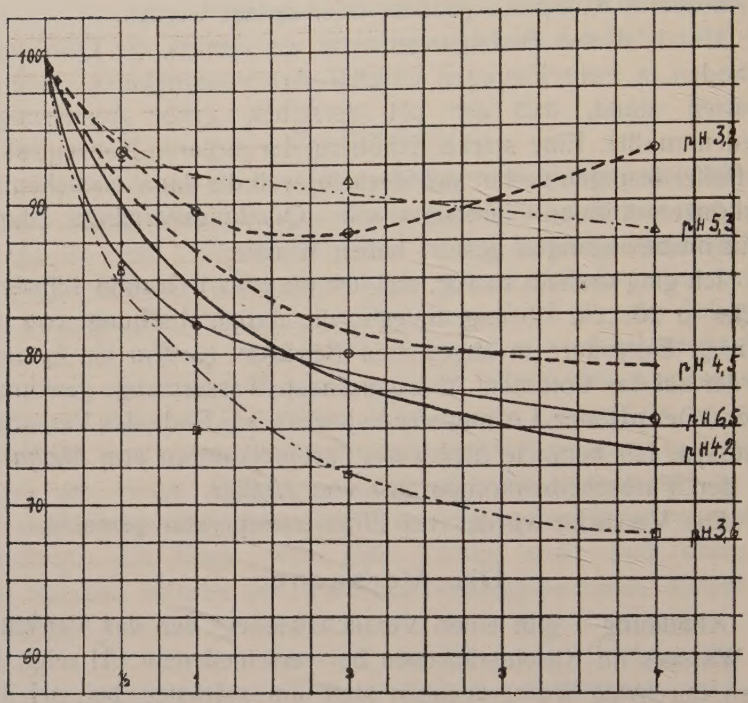
Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur gemacht.

Die Versuche.

Abbildung 1 gibt einen Versuch wieder, der das Verhalten des Wassers im Kaseinstückchen bei verschiedenem pH zeigt. Es finden durchweg Wasserabgaben statt, am stärksten bei pH 3,6, am wenigsten bei pH 3,2 wo die Kurve nach 2 Stunden umbiegt, und Wasser wieder aufgenommen wird. Bemerkenswert ist, daß das Kaseingerinnsel auch bei pH 6,5 (in reinem Wasser) Wasser abgibt. Alkalischere Werte konnten nicht geprüft werden. Schon bei pH 7,1 lösen sich Partikelchen vom Gerinnsel ab, das eine Neigung zum Zerfall zeigt und hierdurch leichter wird. Die Wasseraufnahme, die dabei erfolgt, wird durch diese Stoffverluste überdeckt. Das Verfahren ist hierbei natürlich unbrauchbar. (Siehe Abbildung 1, S. 6).

In Abbildung 2 ist eine Serie von Wägungen dargestellt, bei welchen das Kaseinstückchen in durch Essigsäure gesäuerten Lösungen lag, die außerdem 1 % taurocholsaures Natrium (*Kahlbaum*) enthielten. In diesem Versuch biegt die Kurve pH 3,4 nach 2 Stunden um. Die Reihenfolge ist anders als in Versuch 1. Maximale Wasserabgabe bei pH 4,6 (also isoelektrisch), minimale bei pH 5,4. (Siehe Abbildung 2, S. 7).

Abbildung 1

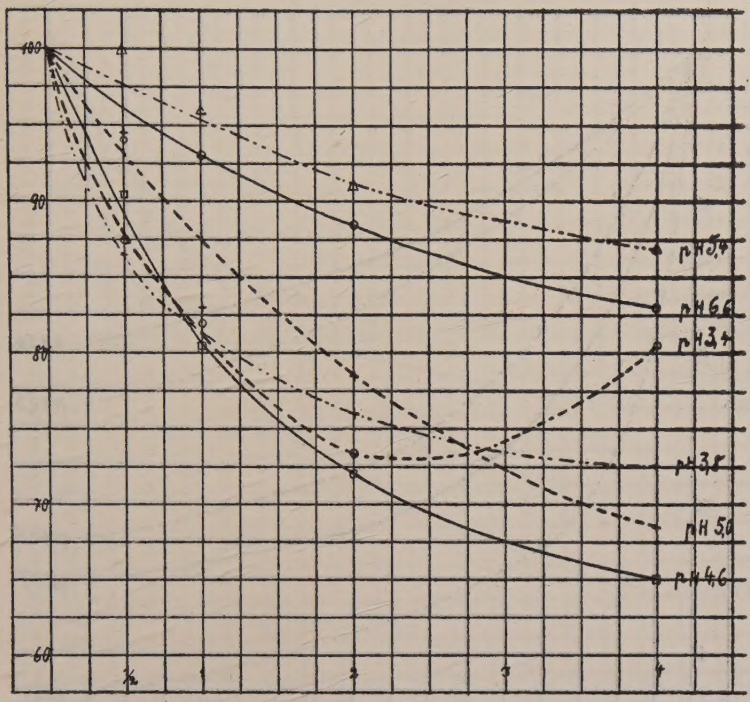


Nunmehr wurde an Stelle von taurocholsaurem Natrium tierische Blasengalle (Rindergalle) verwendet. Es wurden dem Ansatz 10 % beigemengt. Die stärkste Wasserabgabe liegt hier bei pH 3,4, die geringste bei pH 5,6. (Siehe Abbildung 3, S. 8).

In der folgenden Versuchsreihe wurde den Essigsäure-Lösungen 1 % Molkensalz zugemischt. Dieses Molkensalz wird nach den Vorschlägen von Professor *Freudenberg* von den Edelweißmilchwerken in Kempten (Allgäu) aus saurer Molke ohne Veraschung oder Hitzewirkung dargestellt und enthält die genuinen Molkensalze neben etwas zusätzlicher Milchsäure. Hier liegen Maximum und Minimum der Wasserabgabe bei pH 3,8 bezw. 3,6. Letztere Kurve biegt wieder nach 1—2 Stunden um (Siehe Abbildung 4, S. 9).

Während die Beimischung von Molkensalzgemisch eine Anreicherung mit sämtlichen Ionen der Molke darstellt, versuchte

Abbildung 2

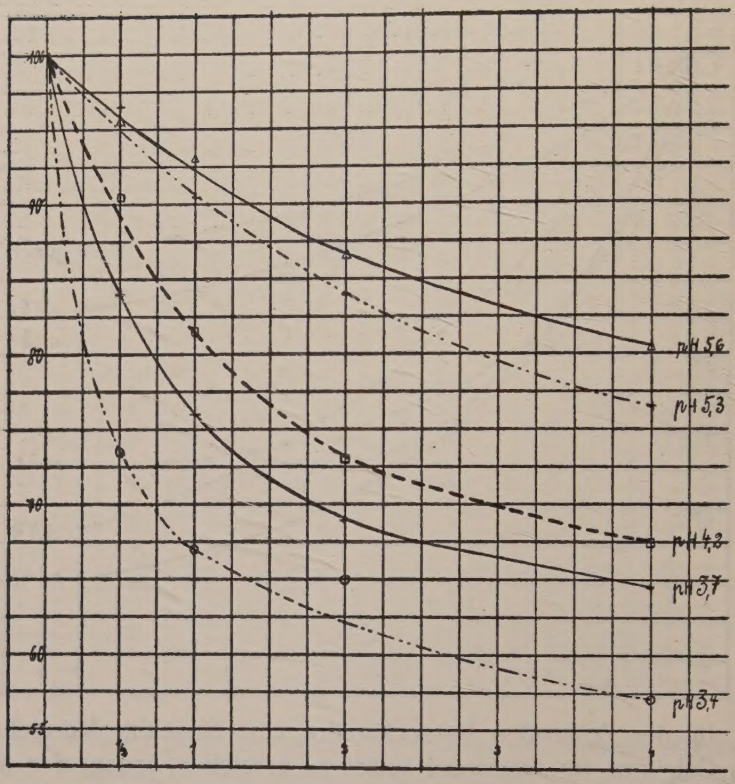


ich in der folgenden Versuchsreihe eine einseitige Vermehrung des Calciums im Gerinnsel selbst zu erreichen, indem der Milch vor dem Auslaben 5 Gramm % $CaCl_2$ zugefügt wurden. Die Lösungen dagegen waren die im ersten Versuch gebrauchten Essigsäuremischungen. Das Maximum mit pH 3,8 das Minimum der Wasserabgabe mit 3,4 stellt sich sehr ähnlich dar, wie im ersten Versuch. Die Kurve bei pH 3,4 ist nach 2 Stunden umbiegend. (Siehe Abbildung 5, S. 10).

Die folgende Versuchsserie wurde mit gleicher Anordnung durchgeführt, nur war der Milch 10 Gramm % $CaCl_2$ vor der Labung zugefügt worden. Das Maximum der Entquellung liegt mit 3,7 ähnlich wie im letzten Versuch, während das Minimum bei pH 5,7 gefunden wurde. Die Kurve bei pH 3,3 biegt um (siehe Abbildung 6, S. 11).

Die folgende Reihe sollte die umgekehrte Versuchsanordnung anstreben, eine Kalkverminderung im Labgerinnsel. Dies wurde so versucht, daß der Milch (Magermilch) 0,25 Gramm % Natriumzitrat

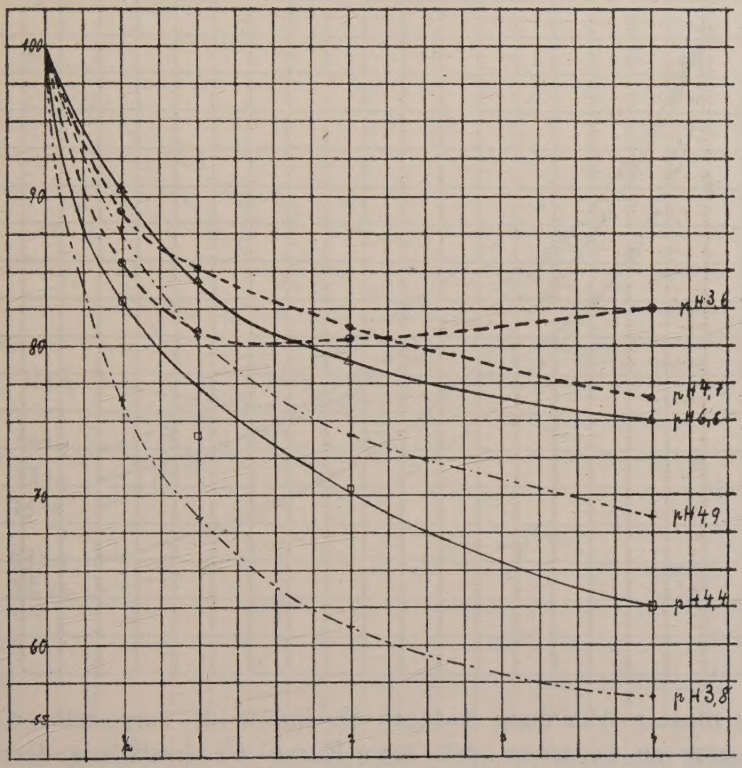
Abbildung 3



beigegeben wurde. Noch höhere Zusätze 0,4 % hätten die Milch durch Lab ungerinnbar gemacht. Das Maximum der Entquellung wird etwa bei pH 3,8 erreicht, das Minimum bei pH 6,7. Wieder zeigt pH 3,5 ein Umbiegen (siehe Abbildung 7, S. 12).

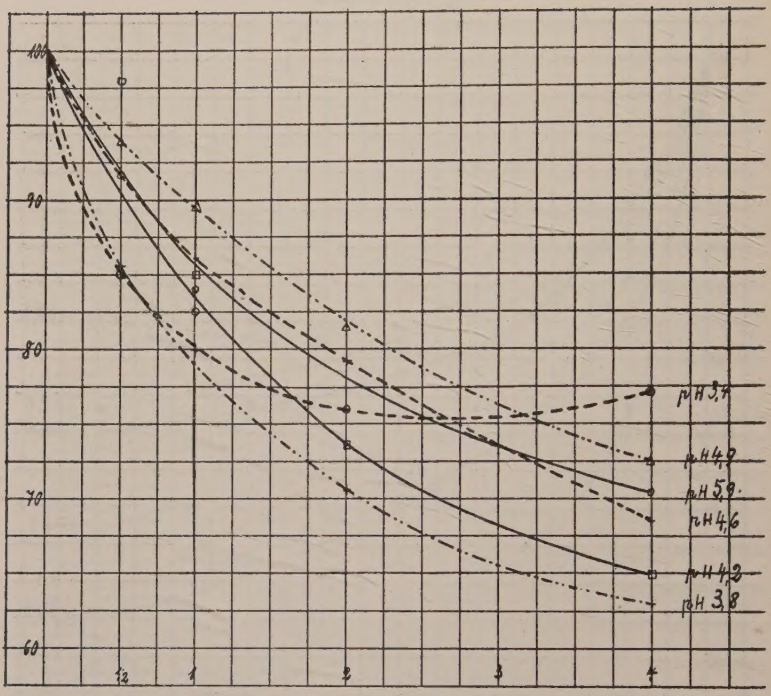
Das Maximum der Entquellung liegt hier also anders als beim natürlichen Labgerinnsel und bei den Labgerinnseln aus mit $CaCl_2$ angereicherter Milch und auch anders, als wenn der Lösung noch Molkensalze zugesetzt werden. Dagegen ist das „Zitratgerinnsel" in der Lage seines Maximums und Minimums der Wasserabgabe ähnlich dem Gerinnsel, das in Gegenwart von Natrium taurocholicum geprüft wird. Die Maxima liegen bei pH 4,3 und 4,6 statt bei pH 3,6 bis 3,8. Da sowohl Zitrat wie Taurocholat die Eigenschaft haben, mit Calcium nicht dissoziierende Komplexverbindungen zu bilden, so liegt es nahe, die gefundene Verschiebung auf diese Eigenschaft zurückzuführen.

Abbildung 4



War dies richtig, so durfte vermutet werden, daß es auch auf anderem Wege gelingen müsse, die Maxima und Minima aus dem gefundenen Gebiet zu verschieben, wenn die Kalkverbindungen des Käsegerinnsels in eine unlösliche Form übergeführt werden konnten, die wenig dissoziiert. Hierzu sind Oxalat und Fluorid ungeeignet, weil sich im Bereich der geprüften Säurestufen die Koagula einfach auflösen, wenn sie mit diesen kalkfällenden Reagenzien behandelt werden. Unsere Versuchsanordnung war hierbei natürlich nicht brauchbar. Dagegen kam die Ueberführung des Kalks des Labgerinnsels in fettsauren Kalk in Betracht. Solcher fettsaurer Kalk wurde von *Ottilie Budde* (10) mittels der Methode der Ultrafiltration auf seine Dissoziation bei verschiedenem pH geprüft. Die Zone der Unlöslichkeit des Calciums in Form von Kalkseifen erstreckt sich von 80—97 % bei pH 9, bis 0—10 % bei pH 5,

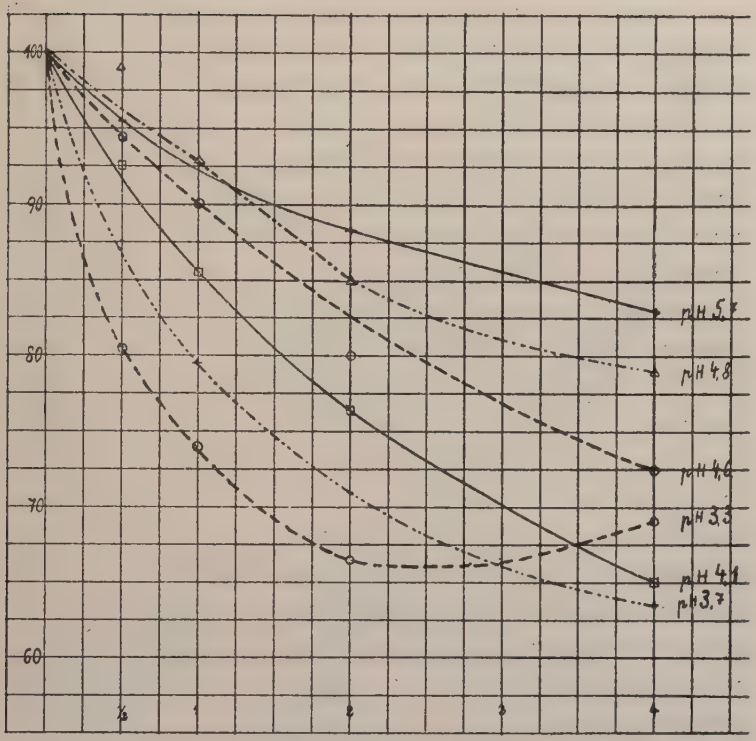
Abbildung 5



wie dies in Abbildung 8 (nach *O. Budde* 10) dargestellt ist. Es ist aber zu bedenken, daß diese Kurve die Ausfällung darstellt, welche leichter erfolgt als die Wiederlösung des Kalks bereits gefällter Kalkseifen. Daher darf man vermuten, daß der Kalk aus niedergeschlagenen Kalkseifen noch wesentlich schlechter in Lösung geht, als es die wiedergegebene Kurve darstellt. Ein völliger Entzug des Kalks aus dem System ist mit keiner der verwendeten Methoden erreicht, sondern nur Verminderung (s. Abbildung 8, S. 12).

Mein Vorgehen war so, daß Magermilch auf 50° erwärmt wurde. In dieser Milch wurden 1—2 Gramm % Fettsäure in der Weise in Emulsion gebracht, daß die Fettsäure in der ausreichenden Menge Aether gelöst, eingegossen und der Aether dann unter Rühren verjagt wurde. Man läßt dann auf 40° abkühlen. Diese Milchfettsäureemulsion läßt sich sehr gut verlaben. Die Gerinnsel wurden in der üblichen Weise in der Säurestufenreihe auf ihre Wasserabgabe geprüft. Verwendet wurde 2 % Palmitinsäure,

Abbildung 6



2 % Stearinsäure und 1 % Myristinsäure. Die Versuche sind wiedergegeben in den Abbildungen 9, 10 und 11 (siehe Abbildung 9, S. 13, 10, S. 14, 11, S. 15).

Alle 3 Versuchsreihen zeigen die charakteristische Veränderung, daß die Minima der Wasserabgabe sehr gering sind bezw. positiv liegen bei Palmitin und Stearinsäure. Wird also im Parakaseinkalkphosphat das Kalkphosphat teilweise verdrängt durch fettsauren Kalk, so gibt das System bei pH 3,4 kaum mehr Wasser ab, sondern nimmt Wasser auf. Die Maxima der Wasserabgabe liegen mit pH 3,8 und 4,0 bei Myristinsäure und Stearinsäure ähnlich wie die sonst gefundenen Maxima der Wasserabgabe; Palmitinsäure weicht dagegen mit pH 6,4 stark ab.

Fassen wir die Betrachtung der Gruppe, bei welcher wir mit teilweiser Ueberführung des Kalks in wenig dissoziierende bezw. lösliche Komplexverbindungen rechnen können, zusammen, so ergibt sich die folgende Tabelle:

Abbildung 7

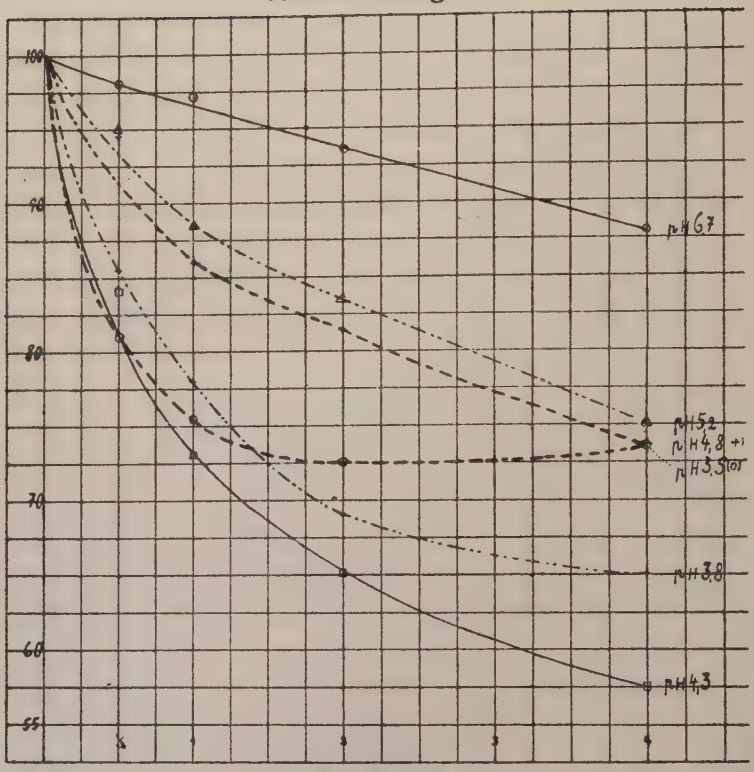


Abbildung 8

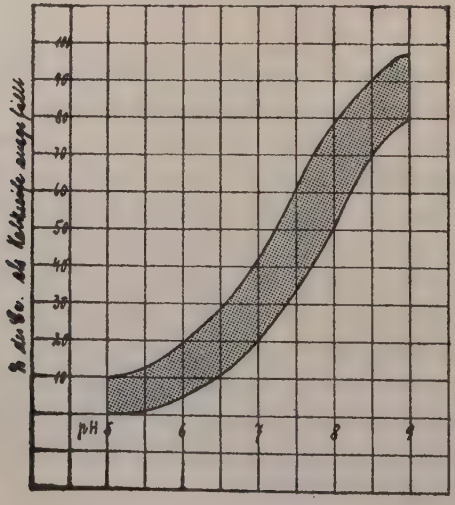
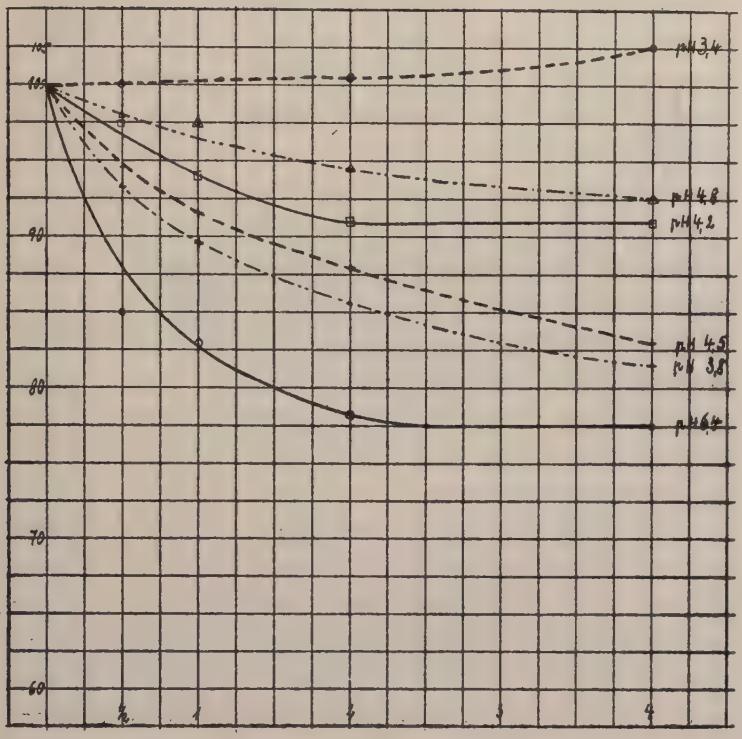


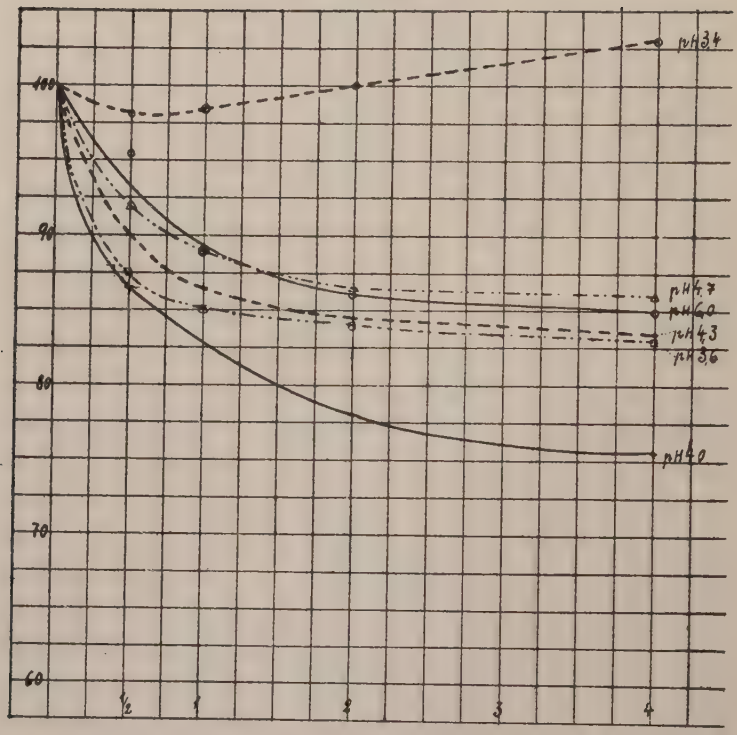
Abbildung 9



	Taurocholat	Galle	Zitrat	Myristat	Stearat	Palmitat
pH des Maximums	4,6	3,4	4,3	3,8	4,0	6,4
Prozentsatz der H_2O-Abgabe	35	43	37,5	19	24,5	22,5
pH des Minimums	5,4	5,6	6,7	3,4	3,4	3,4
Prozentsatz der H_2O-Abgabe	13	19,5	22,5	6	—6	—10

Dieser Gruppe sei die Gruppe mit intaktem und erhöhtem Ca-Bestand gegenübergestellt (Normalgruppe):

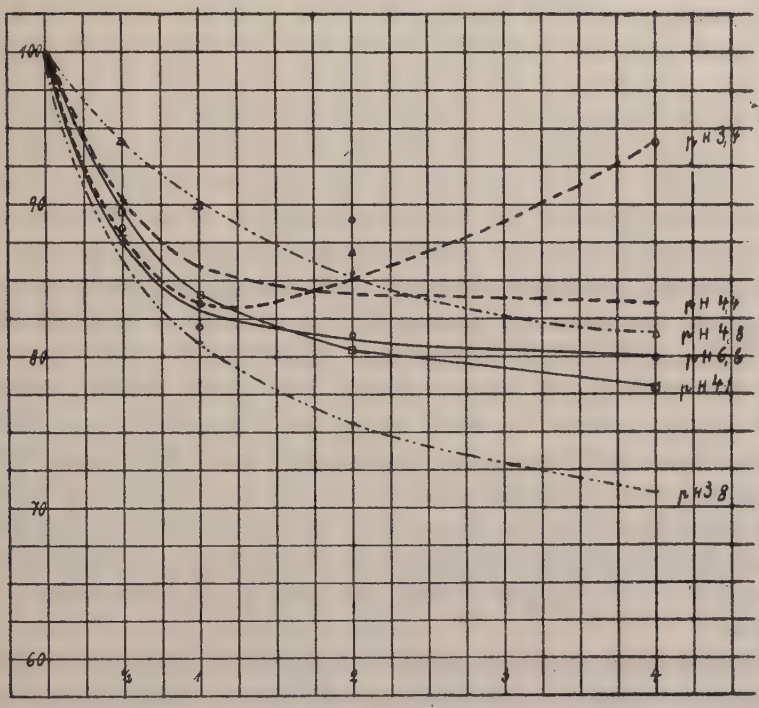
Abbildung 10



	Normales Labgerinnsel	1 % Molkensalz beigefügt	Gerinnsel aus Milch mit 5 g% $CaCl_2$ Zusatz	Gerinnsel mit 10 g% Cl_2-Zusatz
pH des Maximums	3,6	3,8	3,8	3,7
Prozentsatz der H_2O-Abgabe hierbei	32	44,5	37	36,5
pH des Minimums	3,2	3,6	3,4	5,7
Prozentsatz der H_2O-Abgabe hierbei	6	17,5	25	17

Gegenüber der Konstanz der pH-Lage des Maximums in der zweiten Gruppe fällt die Variabilität in der ersten auf. Die Beträge der Höchstentquellung unterscheiden sich dagegen nicht. Betreffs der Minima weichen nur mit Fettsäure angereicherte Proben ab, diese aber sehr erheblich.

Abbildung 11



Beachtenswert erscheint die Beobachtung des Umbiegens mancher Kurven, was stets nur bei einer einzigen in der Kurvenschar einer Versuchsserie gesehen wurde und zwar gerade derjenigen mit dem höchsten Säurezusatz im System.

	Normales Gerinnsel	Taurocholatzusatz	Molkensalzzusatz	Kalkanreicherg. 5 g %	Kalkanreicherg. 10 g %
Umbiegen d. Kurve erfolgt bei pH:	3,2	3,4	3,6	3,4	3,3

	Zitratzusatz	Palmitat	Stearat	Myristat
Umbiegen der Kurve erfolgt bei pH:	3,5	3,4	3,4	3,4

Es ist ersichtlich, daß bei den verschiedenen Versuchen die Erscheinung des Umbiegens der Kurve d. h. eine Wasseraufnahme nach vorheriger Wasserabgabe an einen engen pH-Bezirk gebunden ist, der zwischen pH 3,2 und 3,6, meist bei pH 3,4 liegt. Die Deutung ist folgende: Wenn das Labgerinnsel in diejenige Lösung

eingelegt wird, die später pH 3,4 ergibt, so ist zunächst der pH der Lösung wesentlich saurer und beträgt etwa 2,9. Die Flüssigkeit im Gerinnsel, der Ampholyt selbst und der Kalkphosphatniederschlag tritt dann in Reaktion mit der Säure der Außenlösung. Der pH außen steigt dann bis 3,4, der pH im Inneren des Gerinnsels fällt bis zum Gleichgewicht. Dieses Gleichgewicht liegt, wenn es sich bei pH 3,2 bis 3,8 einstellt, auf der sauren Seite des isoelektrischen Punktes. Nach den ausgedehnten Untersuchungen von *Jaques Loeb* (11) findet hier wieder eine Zunahme der Quellungsfähigkeit des Protein-Ampholyten statt, der in der isoelektrischen Zone ein Minimum an Quellungsfähigkeit besitzt. Deshalb muß die Kurve nach 2 Stunden umbiegen. Anders liegen die Verhältnisse bei der Stearin- und Palmitinsäure. Hier ist die Entquellung bei pH 3,4 von vorneherein recht gering, die Wasseraufnahme beginnt schon in der zweiten Stunde. Wahrscheinlich haben diese fettsäureangereicherten Gerinnsel eine besondere physikalische Struktur, die einen Vergleich mit den anderen Versuchen einschränkt. Nach Festigkeitsmessungen von Professor *Freudenberg* an solchen Gerinnseln besteht eine weit über das sonstige Maß hinausgehende Härte.

Die oben gegebene Erklärung steht vor der Schwierigkeit darzutun, inwiefern das Umbiegen der Kurve nicht bei höherem pH bereits erfolgt, denn der isoelektrische Punkt des Kaseins liegt bei pH 4,7. Man dürfte also erwarten, daß etwa von pH 4,2 bis 4,0 das Umbiegen schon einsetzt. Gegenüber dieser Ueberlegung ist aber der Einwand zu machen, daß es bei Säuremengen, die nach 4 Stunden zu einem pH 4—4,2 führen, nach 2 Stunden noch nicht zum Diffisionsgleichgewicht gekommen ist, sodaß pH noch nicht den Bereich der isoelektrischen Zone überschritten hat. Bei den wesentlich größeren Säuremengen, die pH 3,2—3,4 bewirken, ist das Diffusionspotential höher, der Ausgleich wird schneller erfolgen.

Zu beachten ist weiterhin, daß das Quellungsoptimum des positiv aufgeladenen Proteins bei pH 3,2 liegt, der Zuwachs an Quellungsfähigkeit bei pH 4 aber noch relativ gering ist. Folgende Tabelle, die nach *J. Loebs* Diagrammen aufgestellt ist, zeigt das.

pH	Gewicht des Gelatineazetats	Quellungszuwachs
3	42	32
3,2	43	33
3,6	36	26
3,8	32	22
4,0	26	16
4,2	24	14
4,7	10	0

Die angeführten Gründe erklären befriedigend, weshalb das Umbiegen der Kurve erst von pH 3,6 an beobachtet wird, bisweilen erst bei pH 3,2.

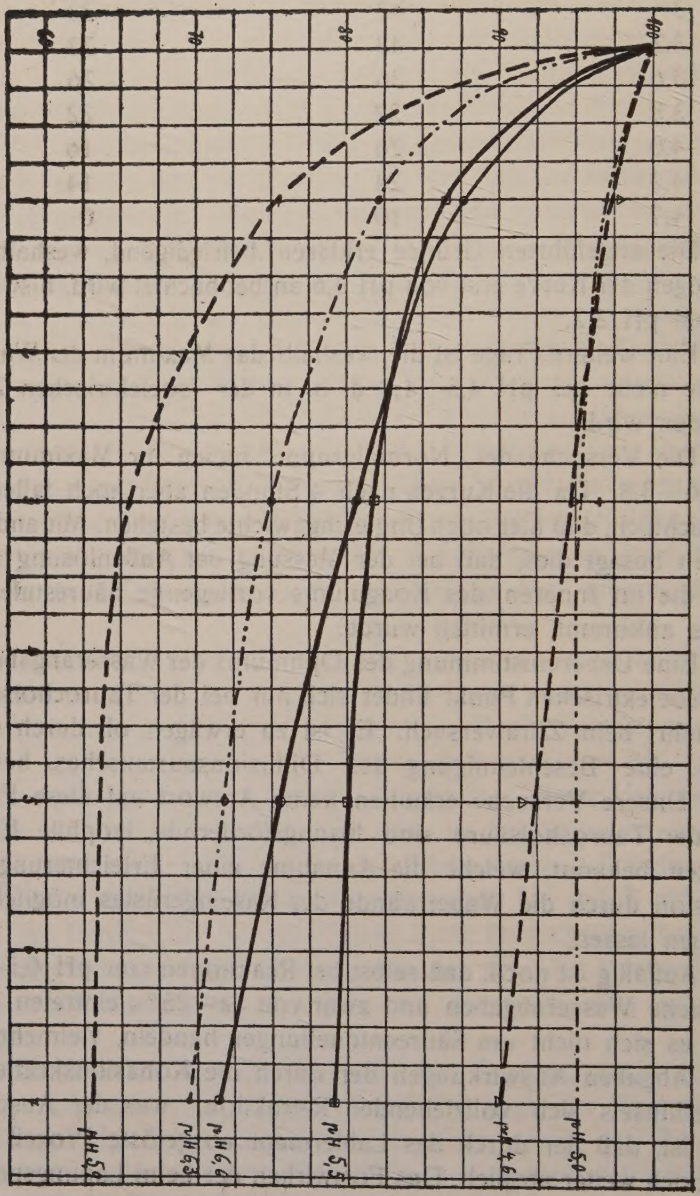
Eine weitere Frage ist die, weshalb das Maximum der Wasserabgabe nicht bei pH 4,5—4,8 d. h. in der isoelektrischen Zone gefunden wird.

Die Versuche der „Normalgruppe" haben ihr Maximum bei pH 3,6—3,8. Da die Kurven nach 4 Stunden aber noch fallen, so ist ersichtlich, daß hier noch Ungleichgewichte bestehen. Mit anderen Worten besagt dies, daß bei der Messung der Außenlösung noch nicht die im Inneren des Koagulums vorliegende Säurestufe, auf die es ankommt, ermittelt wurde.

Eine Uebereinstimmung des Optimums der Wasserabgabe mit dem isoelektrischen Punkt findet sich nur bei der Taurocholsäure, angenähert beim Zitratversuch. Es ist zu erwägen, ob durch diese Mittel eine Beschleunigung des Diffusionsaustausches bewirkt wird. Unsere Versuche erlauben keine Antwort auf diese Frage. Von der Taurocholsäure sind lösungsfördernde, lyophile Eigenschaften bekannt, welche die Annahme einer Erleichterung der Diffusion durch die Wabenwände des Kaseingerüstes möglich erscheinen lassen.

Auffällig ist noch, daß selbst bei Reaktionen von pH 6,5—6,7 merkliche Wasserabgaben und zwar von 12—25% eintreten. Hier kann es sich nicht um Säureentquellungen handeln, vielmehr sind diese Abgaben Auswirkungen der durch die Kohäsionskräfte des Labgerinnsels sich vollziehenden Retraktion, was der Ausdruck dafür ist, daß der durch das Labferment ausgelöste Prozeß sich hier noch weiter abspielt. Das Fortwirken der beim Labungsprozeß sich vollziehenden Vorgänge ist in Abbildung 12 dargestellt, die zeigt, in welcher Weise das Gewicht der Kaseinkoagula sich

Abbildung 12



ändert, wenn sie bei 40° in den Molken aufbewahrt werden, die sich bei der Labung bei variiertem pH abscheiden. Die größte Wasserabgabe findet bei 5,9 statt, was mit dem Ergebnis von Festigkeitsmessungen durch Professor *Freudenberg* in Parallele steht. Dann folgt die Kurve von pH 6,3. Das Labfällungsoptimum in genuiner Kuhmilch liegt bei pH 6,0—6,4, in naher Uebereinstimmung mit der Tatsache, daß hier die größte Beschleunigung der Wasserabgabe bei pH 5,9—6,3 zu finden ist (siehe Abbildung 12, S. 18). Die geringe Differenz beruht wieder auf Ungleichgewicht.

Zusammenfassung.

1. Labgerinnsel, die in Lösung von einem pH kleiner als 7,0 liegen, geben durchweg Wasser ab.

2. Während dies bei niedriger Adzidität (pH 6,5—6,0) auf dem Fortwirken des Labungsvorgangs (Retraktion) beruht, liegt bei stärkerer Azidität Entquellung durch Säurewirkung vor.

3. Die stärksten benutzten Säurestufen führen wieder nach einer gewissen Zeit zur Wasseraufnahme. Die entsprechenden Kurven wenden um. Sie liegen bei pH 3,2—3,5.

4. Diese Erscheinung wird ebenso wie diejenige, daß das in den Versuchen gefundene Maximum der Entquellung nicht in der isoelektrischen Zone liegt, diskutiert und an Hand der klassischen Forschungen *Loeb*s und mittels Betrachtungen über zu erwartende Diffusionsvorgänge befriedigend erklärt.

Literatur.

1. *Biedert*: „Die Kindernährung im Säuglingsalter". Stuttgart 1897, 3. Auflage.
2. *Czerny-Keller:* „Des Kindes Ernährung". Leipzig-Wien 1906.
3. *Talbot*: Boston. Med. & Surg. Journal 4, 1, 1908.
4. *Southworth & Schloß*: Arch. of pediatrice 26, 1909.
5. *Wernstedt:* Münch. med. Woch. 1907.
6. *Ibrahim*: Monatsschr. f. Kinderheilk. 10. 1911/12.
7. *Benjamin*: Ztschr. f. Kinderheilkd. 10, 1914.
8. *König:* Chemie der Nahrungs- und Genußmittel 5. Aufl. Berlin 1920.
9. *Klinke*: Helvet. Chinic. Acta 10, 1927.
10. *Ottilie Budde:* Monatsschr. f. Kinderheikd. 47, 1930.
11. *J. Loeb*: Die Eiweißkörper und die Theorie der kolloidalen Erscheinungen. Berlin 1924.

Lebenslauf.

Ich wurde geboren am 20. 2. 1906 in Barmen als Sohn des Kaufmanns *Karl Sonntag*. Bis Ostern 1917 besuchte ich die Volksschule in Barmen, dann das Gymnasium. Ostern 1926 bestand ich hier die Reifeprüfung. Im Sommersemester 1926 begann ich das medizinische Studium an der Universität Köln. Vom Wintersemester 1926/27 ab studierte ich in Marburg. Hier legte ich im Herbst 29 das Physikum ab. Während meiner klinischen Semester habe ich mit Ausnahme des Sommersemesters 29 in Marburg studiert. Das Sommersemester 29 verbrachte ich in Hamburg. Im Wintersemester 31/32 bestand ich an der Universität Marburg das medizinische Staatsexamen. Seit dem 8. Februar bin ich bei Herrn Professor *Freudenberg* als Medizinalpraktikant an der Universitäts-Kinderklinik tätig.

Meine klinischen Lehrer waren die Herren Professoren:
Brauer, Brock, Brütt, Eimer, Fahr, Freudenberg, Göppert, Grüter, Heynemann, Hildebrandt, Kehrer, Klapp, Klewitz, Kotzenberg, Kretschmer, Loebell, Naujoks, Neumann, Oelecker, Ruete, Schubert, Schwenkenbecher, Sudeck, Uffenorde, Versé, Wiedhopf.